

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-178867
(P2003-178867A)

(43)公開日 平成15年6月27日(2003.6.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	3 K 0 0 7
33/10		33/10	
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-377740(P2001-377740)

(22)出願日 平成13年12月11日(2001.12.11)

(71)出願人 000003218

株式会社豊田自動織機

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地
の1

(72)発明者 村崎 孝則

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会
社豊田自動織機内

(74)代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣 (外1名)

最終頁に続く

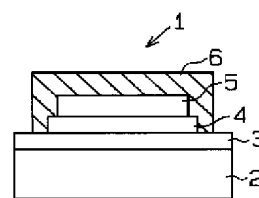
(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

(57)【要約】

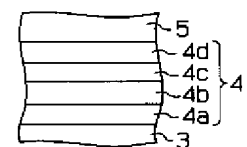
【課題】 簡単な構造で被覆すべき層に対する密着性が良く、必要なガスバリア性、耐久性を確保するため膜厚を厚くしても可撓性を有する保護膜を備えた有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子を提供する。

【解決手段】 有機EL素子1は、ガラス基板2の表面に第1電極層(陽極)3、有機EL層4、第2電極層(陰極)5が順に積層されている。そして、有機EL層4及び第2電極層5の全体と、第1電極層3の一部とを被覆するように保護膜6が形成されている。保護膜6はケイ素を含有するダイヤモンド・ライク・カーボン膜で形成されている。ケイ素の含有量は2~20at%が好ましい。

(a)



(b)



1-有機EL素子
2-基板としてのガラス基板
3-第1電極層

4-有機EL層
5-第2電極層
6-保護膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機エレクトロルミネッセンス素子の表面にケイ素を含有するダイヤモンド・ライク・カーボン膜からなる保護膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記保護膜はケイ素を2～20at%含む請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 基板上に、第1電極層、有機エレクトロルミネッセンス層及び第2電極層を積層した後、少なくとも前記有機エレクトロルミネッセンス層及び第2電極層の露出面全体を被覆するように、ケイ素を含有するダイヤモンド・ライク・カーボン膜を、プラズマCVD法等で形成する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス（以下、単に有機ELという）素子及びその製造方法に係り、詳しくは保護膜を備えた有機EL素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、第1電極（陽極）と第2電極（陰極）との間に有機EL層が形成されている。有機EL材料は酸素、水分との反応性が高いため、外気から遮断された状態で使用しないと、大気中の酸素や水分により化学劣化が生じ、ダークスポットと呼ばれる発光しない領域が広がるという問題がある。有機EL層を外気から遮断する方法として、実用化されているものはステンレス製のカバーを設けるとともにカバー内に吸着剤を収容して封止する構成のものだけである。このものは図2に示すように、ガラス基板21の裏面（下面）に有機EL層22が設けられ、その有機EL層22を覆う状態でステンレス製のカバー23がガラス基板21に接着されている。カバー23内の収容部23aに吸着剤（乾燥剤）24が収容されている。なお、有機EL層22を挟むように電極層が設けられているが、電極層は図示を省略している。

【0003】また、有機EL層を保護膜で覆う方法も提案されている。例えば、特開平10-261487号公報には、ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機層が積層された有機EL素子において、有機EL素子の少なくとも電子注入電極側の面にダイヤモンド様炭素（DLC：ダイヤモンド・ライク・カーボン）膜からなる酸化防止用保護膜を設けた有機EL素子が提案されている。

【0004】また、特開2000-133440号には、有機EL素子の保護膜を次の（a）、（b）2工程を含む方法で製造することにより、膜厚が薄くても高密度で水分や酸素が有機EL層へ透過するのを抑制できる

保護膜を形成する方法が提案されている。

（a）基板に形成した下地膜に密着する第1のDLC層を内部応力が小さくなる所定の水素分圧下で成膜する工程。（b）第1のDLC層の上に、第2のDLC層を密度の大きくなる水素を実質的に含まない条件下で成膜する工程。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、実用化されているステンレス製のカバー23を使用する構成では、材料費、製造工数及び素子の薄型化等の点で不利である。また、BaO等の吸着剤を収容する必要がある。さらに、フレキシブル基板に適用することができないという問題がある。

【0006】一方、有機EL素子の外側に保護膜を被覆する構成では、コスト、工数及び薄型化の点で有利であるが、必要なガスバリア性、耐久性は非常に厳しく、有機EL層にダメージを与えない十分な性能を有する保護膜はまだ実用化レベルに達していない。

【0007】特開平10-261487号公報に開示された方法のように、DLC膜で保護膜を構成した場合は密着性が不十分で、必要なガスバリア性を確保するために膜厚を厚くすると内部応力が大きくなってクラックや剥離が発生したり、フレキシブル基板へ適用するのに必要な可撓性が得られ難いという問題がある。

【0008】また、特開2000-133440号に開示された保護膜を形成するには、少なくとも製造条件の異なる2層以上のDLC膜を形成するとともに下地層も必須となり、製造工程が複雑になるとともに生産性も低いという問題がある。

【0009】本発明は前記従来の問題に鑑みてなされたものであって、その目的は簡単な構造で被覆すべき層に対する密着性が良く、必要なガスバリア性及び耐久性を確保するために膜厚を厚くしてもフレキシブル基板に適用可能な可撓性を有する保護膜を備えた有機EL素子を提供することにある。また、第2の目的はその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記第1の目的を達成するため請求項1に記載の発明では、有機エレクトロルミネッセンス素子の表面にケイ素を含有するダイヤモンド・ライク・カーボン膜からなる保護膜を形成した。

【0011】この発明では、保護膜をケイ素を含有するDLC膜で構成することにより、ケイ素を含有しない通常のDLC膜に比較して、密着性が良く、かつ、酸素や水分を含む外気に対するバリア性を確保するため、厚膜を高速成膜しても、内部応力が大きくなるのを抑制できる。また、基板としてフレキシブル基板を使用した場合も、基板の撓みに追従して撓むことができる。

【0012】請求項2に記載の発明では、請求項1に記載の発明において、前記保護膜はケイ素を2～20at

%含む。この発明では、前記の効果が高くなる。また、第2の目的を達成するため請求項3に記載の発明では、基板上に、第1電極層、有機エレクトロルミネッセンス層及び第2電極層を積層した後、少なくとも前記有機エレクトロルミネッセンス層及び第2電極層全体を被覆するように、ケイ素を含有するダイヤモンド・ライク・カーボン膜を、プラズマCVD法等で形成する。

【0013】この発明では、基板上に第1電極層、有機EL層及び第2の電極層が順に積層されるように形成された後、少なくとも前記有機EL層及び第2電極層の露出面全体を被覆するように、ケイ素を含有するDLC膜からなる保護膜が形成される。ケイ素を含有するDLC膜は通常のDLC膜と同様にプラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法等で形成されるため、通常のプラズマCVD法を使用できる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体化した一実施の形態を図1に従って説明する。図1(a)は有機EL素子の保護膜部分を破断した模式断面図であり、図1(b)は有機EL層の構成を示す模式図である。図1(a)に示すように、有機EL素子1は、例えば基板としてのガラス基板2の表面に第1電極層(陽極)3、有機EL層4、第2電極層(陰極)5の順に積層されている。そして、有機EL層4及び第2電極層5全体と、第1電極層3の一部とを被覆するように保護膜6(封止膜)が形成されている。

【0015】第1電極層3はITO(インジウム錫酸化物)からなり透明に形成されている。図1(b)に示すように、有機EL層4は第1電極層3側から順に、正孔注入層4a、正孔輸送層4b、発光層4c及び電子輸送層4dの4層で構成されている。正孔注入層4aは銅フタロシアニンで、正孔輸送層4bはトリフェニルアミン誘導体で、発光層4cはアルミキレート誘導体で、電子輸送層4dはフッ化リチウムでそれぞれ形成されている。第2電極層5はAl(アルミニウム)で形成されている。有機EL層4の厚みは通常0.06~0.3 μ m程度で、第2電極層5の厚みは有機EL層4より薄く、有機EL層4及び第2電極層5の厚みの合計値は最大でも1 μ m以下である。

【0016】保護膜6はケイ素を含有するDLC(ダイヤモンド・ライク・カーボン)膜で形成されている。ケイ素の含有量は2~20at%が好ましい。膜厚は50~1000nmが好ましい。

【0017】次に前記のように構成された有機EL素子1の製造方法を説明する。先ずガラス基板2の上にIT

Oからなる第1電極層3をスパッタリングにより形成する。次に第1電極層3の上に、蒸着により正孔注入層4a、正孔輸送層4b、発光層4c、電子輸送層4d及び第2電極層5を順次積層形成する。次にそのガラス基板2を大気に曝露することなく、プラズマCVD装置のチャンパー内に移送して、所定の成膜条件でケイ素含有DLC膜を、第2電極層5や有機EL層4全体を被覆するように形成して保護膜6を形成する。ケイ素含有DLC膜を形成するには、プラズマCVDのチャンパー内に、例えばCH₄、Si(CH₃)₄、H₂及びArガスを入れた状態で成膜を行う。

【0018】所定の寸法(有機EL層4の寸法13mm×19mm)のサンプルについて、ガス圧、Si(CH₃)₄の割合、時間等の成膜条件を変えてケイ素含有量及び膜厚の異なる保護膜6を有する試料を作製した。試料1, 2では、電力を50W、ガス圧を6.7×10⁻¹Paで成膜を行い、試料3~10では、適宜調整して成膜を行った。各試料について、室温及び高温高湿(60℃、95%RH)下に放置した後、保護膜6へのクラックや剥離の発生の有無、及びダークスポットの成長の有無を調べた。表1に得られた試料のケイ素含有量、膜厚を示す。表2に得られた試料に関して、室温及び高温高湿(60℃、95%RH)下に所定時間放置した後、保護膜6へのクラックや剥離の発生の有無、及びダークスポットの成長の有無を調べた結果を示す。

【0019】

【表1】

	保護膜	
	膜厚 (nm)	Si含有量 (%)
試料1	50	0
試料2	200	0
試料3	200	0.1
試料4	200	60
試料5	200	2
試料6	20	15
試料7	50	15
試料8	200	15
試料9	1000	15
試料10	200	20

【0020】

【表2】

	使用試料	クラック、 剥離の有無	ダークスポット
実施例1	試料5	高温高湿500 時間後も無し	発生せず
実施例2	試料7	同 上	同 上
実施例3	試料8	同 上	同 上
実施例4	試料9	同 上	同 上
実施例5	試料10	同 上	同 上
比較例1	試料1	有り	室温放置50時 間で発生
比較例2	試料2	初期時に発生	同 上
比較例3	試料3	高温高湿500 時間後発生	高温高湿500 時間後発生
比較例4	試料4	同 上	同 上
比較例5	試料6	同 上	同 上

表1及び表2に示すように、ケイ素を含有しないDLC膜の場合(比較例1, 2)は、膜厚を変えても良好な保護膜が得られなかった。また、ケイ素を含有するDLC膜の場合でも、ケイ素含有量が少ない場合(比較例3)は、高温高湿500時間放置後にクラック、剥離及びダークスポットが発生した。ケイ素含有量が多い場合(比較例4)も、高温高湿500時間放置後にクラック、剥離及びダークスポットが発生した。

【0021】一方、ケイ素含有量が2~20at%の範囲である実施例1~実施例5では、膜厚が50~1000nmの範囲において、高温高湿500時間放置後もクラックや剥離が発生せず、ダークスポットも発生しなかつた。しかし、比較例5に示すように膜厚が前記の範囲より薄い場合は、高温高湿500時間放置後にクラック、剥離及びダークスポットが発生した。

【0022】また、ケイ素含有量が2~20at%の範囲のDLC膜を、フレキシブル基板に形成した有機EL層4の保護膜6として形成したところ、実施例1~5の膜厚、即ち50~1000nmの範囲ではいずれもフレキシブル基板の撓み変形に追従できた。

【0023】この実施の形態では以下の効果を有する。

(1) 保護膜6をケイ素を含有するDLC膜で構成することにより、ケイ素を含有しない通常のDLC膜に比較して、密着性が良く、かつ膜厚を厚くしてもクラックや剥離が発生しないため、酸素や水分を含む外気に対するバリア性を向上できる。また、厚膜を高速成膜しても、内部応力が大きくなるのを抑制でき、必要なガスバリア性を確保できる膜厚の保護膜を形成するための時間を短くできる。

【0024】(2) 保護膜6をケイ素を含有するDLC膜で構成することにより、ケイ素を含有しない通常のDLC膜に比較して可撓性に優れ、基板としてフレキシ

*ブル基板を使用した場合にも基板の撓みに追従できる。
【0025】(3) 膜厚を厚くすればバリア性は高くなるが、厚くすると可撓性が低下する。しかし、この発明のケイ素含DLC膜の場合は、充分なバリア性が得られる膜厚でフレキシブル基板の撓みに追従できる。

【0026】(4) ケイ素の含有量が2~20at%の場合、前記の効果が高くなる。

(5) 膜厚が1000nm以下の場合、フレキシブル基板に適用できる。
実施の形態は前記に限らず、例えば次のように構成してもよい。

【0027】○ 基板としてガラス基板2に代えてフレキシブル基板を使用する有機EL素子に適用してもよい。

○ 有機EL層4は必ずしも4層構成に限らない。

【0028】○ 有機EL層4の各層4a~4dを構成する材料は、前記の構成に限らない。

○ プラズマCVD法における炭素源としてメタンガスに代えてエタンガスやプロパンガスを使用してもよい。

【0029】○ 通常のプラズマCVD法で保護膜6を形成する代わりに、ECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマCVD法を採用してもよい。この場合、通常のプラズマCVD法に比較して低温で成膜できる。

【0030】前記実施の形態から把握される発明(技術的思想)について、以下に記載する。

(1) 請求項1又は請求項2に記載の発明において、前記保護膜は厚さが50~1000nmである。

【0031】(2) 請求項3に記載の発明において、前記プラズマCVD法としてECRプラズマCVD法を使用する。

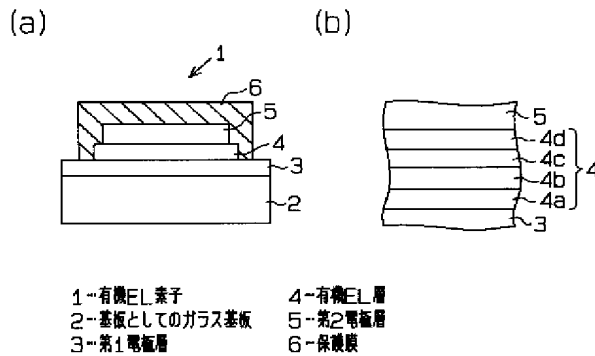
(3) 請求項3及び(2)に記載の発明において、ケイ素源としてテトラメチルシラン($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)

を、炭素源としてメタンガス (CH_4) をそれぞれ使用する。

【0032】

【発明の効果】以上詳述したように請求項1及び請求項2に記載の発明の有機EL素子の保護膜は、簡単な構造で被覆すべき層に対する密着性が良く、必要なガスバリア性及び耐久性を確保するために膜厚を厚くしてもフレキシブル基板に適用可能な可撓性を有する。また、請求項3に記載の発明は、請求項1及び請求項2に記載の発

【図1】



明の有機EL素子の製造に適している。

【図面の簡単な説明】

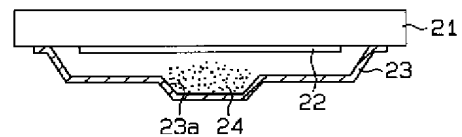
【図1】 (a)は一実施の形態の有機EL素子の模式断面図、(b)は有機EL層の詳細を示す模式図。

【図2】 従来技術の有機EL素子の模式図。

【符号の説明】

1…有機EL素子、2…基板としてのガラス基板、3…第1電極層、4…有機EL層、5…第2電極層、6…保護膜。

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 祥文
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会
社豊田自動織機内

(72)発明者 竹内 万善
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会
社豊田自動織機内

(72)発明者 太刀川 英男
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB11 AB12 AB13 AB18 BA07
BB01 CA06 DB03 FA02